

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-241601

(P2002-241601A)

(43) 公開日 平成14年 8 月28日 (2002. 8. 28)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームト* (参考)
C 0 8 L 71/12		C 0 8 L 71/12	4 F 0 7 1
C 0 8 J 5/18		C 0 8 J 5/18	4 J 0 0 2
C 0 8 K 5/521		C 0 8 K 5/521	
// (C 0 8 L 71/12 67: 00)		(C 0 8 L 71/12 67: 00)	
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 9 頁)			

(21) 出願番号 特願2001-44023(P2001-44023)

(22) 出願日 平成13年 2 月20日 (2001. 2. 20)

(71) 出願人 000000033

旭化成株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜 1 丁目 2 番 6 号

(72) 発明者 加茂 弘

千葉県袖ヶ浦市中袖 5 番地 1 旭化成株式
会社内

F ターム(参考) 4F071 AA22 AA44 AA51 AC15 AE07
AF15 AF16 AF21 AF39 AF47
BA01 BB06 BB07 BC01
4J002 CF032 CF042 CF142 CF172
CH071 CP033 DA056 DE076
DE146 EW046 EW066 EW156
FD133 FD136

(54) 【発明の名称】 難燃樹脂組成物製シート

(57) 【要約】

【課題】 難燃性、厚み均一性、絶縁性、引っ張り強度及び伸び特性に優れ、異方性が小さく、引き裂き強度に優れるポリフェニレンエーテル系樹脂組成物製シートを提供すること。

【解決手段】 (A) ポリフェニレンエーテル系樹脂 51~99.9 重量部と、(B) 液晶ポリエステル 0.1~4.9 重量部とからなる樹脂成分 100 重量部に対して、(C) 難燃剤 0.1~30 重量部を配合してなる樹脂組成物より得られるポリフェニレンエーテル系樹脂組成物製シート。

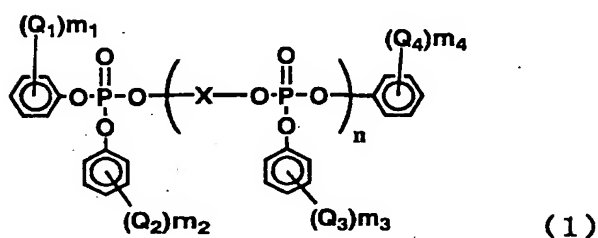
【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) ポリフェニレンエーテル系樹脂51～99.9重量部および(B)液晶ポリエステル0.1～49重量部からなる樹脂成分100重量部に対して、(C)難燃剤0.1～30重量部を配合してなる樹脂組成物より得られるポリフェニレンエーテル系樹脂組成物製シート。

【請求項2】 難燃剤がリン系化合物である請求項1記載のポリフェニレンエーテル系樹脂組成物製シート。

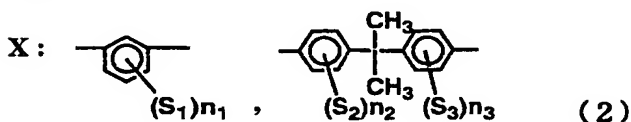
【請求項3】 難燃剤が式(1)の構造である請求項1記載のポリフェニレンエーテル系樹脂組成物製シート。

【化1】



(式中Q₁、Q₂、Q₃、Q₄は、炭素数1から6のアルキル基または水素を表し、nは1以上の整数、m₁、m₂、m₃、m₄は0から3の整数を示し、Xは以下の式(2)のいずれかから選択される。)

【化2】



(式中S₁、S₂、S₃はメチル基または水素を表す。n₁、n₂、n₃は0から2の整数を示す。)

【請求項4】 MDのエルメンドルフ引き裂き強度が3.0(N)以上である請求項1～3のいずれかに記載のポリフェニレンエーテル系樹脂組成物製シート。

【請求項5】 異方性比ARが、0.75以上である請求項1～4のいずれかに記載のポリフェニレンエーテル系樹脂組成物製シート。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、難燃性、厚み均一性、絶縁性、引っ張り強度及び伸び特性に優れ、異方性が小さく、引き裂き強度に優れるポリフェニレンエーテル系樹脂組成物製シートに関する。

【0002】

【従来の技術】 一般に、ポリフェニレンエーテルは耐熱性、耐熱水性、寸法安定性および機械的、電気的性質などの優れた性質を有する樹脂であるが、一方、その熔融粘度が高いために成形性が悪いという欠点を有している。一方、これらの成形性を改良するために、ポリフェニレンエーテルにポリスチレンなどをアロイすることで

成形性を改良してきたが、耐熱性が低下するという問題があった。

【0003】 一方、例えば特開昭56-115357号公報に、液晶ポリエステルにポリフェニレンエーテルなどの重合体を配合し、ポリフェニレンエーテルの熔融加工性を改良することが提案されているが、100～1000(1/秒)の高いシアレートがかかる射出成形に関するものであり、シアレートの低い押出成形についての記載はなく、物性も十分とはいえないものであった。また特許第3117136号公報には熱可塑性樹脂に液晶ポリマーを添加したシートについての記載があるが、実質ポリエステルやポリカーボネートをマトリクスにするものであり、難燃性、絶縁破壊強さなどにおいて十分ではなかった。また、特許第3091105号には、ポリフェニレンエーテル系樹脂のシートについての記載があるが、スチレン系ポリマーを実質含んだものであり、絶縁性、異方性においては十分ではなかった。

【0004】 特開平2-97555号公報には、はんだ耐熱性を向上させる目的で液晶ポリエステルに各種のポリアリレンオキサイドを配合することが提案され、さらには特開平6-122762号公報には、アミン類で変性したポリフェニレンエーテルと液晶ポリエステルの配合することが提案されているが、いずれも押出成形シートの成形性についての記述はなく、物性についても十分ではなかった。また、特開平5-86288号公報に強度、剛性のリサイクル保持性を高める方法が提案されているが、シートにおいての記述はなく、物性も十分とはいえないものであった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、難燃性、厚み均一性、絶縁性、引っ張り強度及び伸び特性に優れ、異方性が小さく、引き裂き強度に優れるポリフェニレンエーテル系樹脂組成物製シートを提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは上記課題を達成する技術を鋭意検討した結果、ポリフェニレンエーテル系樹脂と液晶ポリエステルと特定量の難燃剤を配合した樹脂組成物を原料とし、シート成形することにより、難燃性、厚み均一性、絶縁性、引っ張り強度及び伸び特性に優れ、かつ異方性が小さく、引き裂き強度に優れるポリフェニレンエーテル系樹脂組成物製シートが得られることを見だし、本発明を完成するに至った。

【0007】 すなわち本発明は、

1. (A) ポリフェニレンエーテル系樹脂51～99.9重量部および(B)液晶ポリエステル0.1～49重量部とからなる樹脂成分100重量部に対して、(C)難燃剤0.1～30重量部を配合してなる樹脂組成物より得られるポリフェニレンエーテル系樹脂組成物製シート、

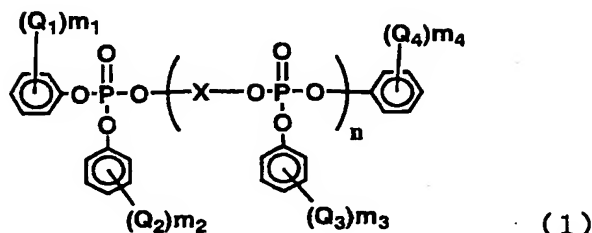
3

2. 難燃剤がリン系化合物である1記載のポリフェニレンエーテル系樹脂組成物製シート、

3. 難燃剤が下記式(1)の構造である1記載のポリフェニレンエーテル系樹脂組成物製シート、

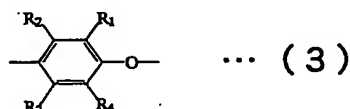
【0008】

【化3】



(式中 Q_1 、 Q_2 、 Q_3 、 Q_4 は、炭素数1から6のアルキル基または水素を表し、 n は1以上の整数、 m_1 、 m_2 、 m_3 、 m_4 は0から3の整数を示し、 X は以下の式(2)のいずれかから選択される。)

【0009】



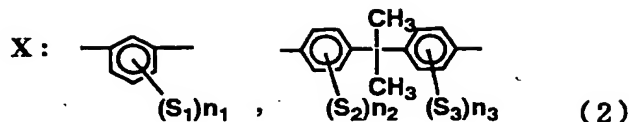
【0013】(R_1 、 R_4 はそれぞれ独立して、水素、第一級もしくは第二級の低級アルキル、フェニル、アミノアルキルまたは炭化水素オキシを表す。 R_2 、 R_3 はそれぞれ独立して、水素、第一級もしくは第二級の低級アルキルまたはフェニルを表す。) からなり、還元粘度(0.5 g/dl、クロロホルム溶液、30℃測定)が、0.15~1.0 dl/gの範囲にあるホモ重合体及び/または共重合体である。さらに好ましい還元粘度は、0.20~0.70 dl/gの範囲、最も好ましくは0.40~0.60の範囲である。

【0014】具体例としては、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2-メチル-6-エチル-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2-メチル-6-フェニル-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2,6-ジクロロ-1,4-フェニレンエーテル)等が挙げられ、さらに、2,6-ジメチルフェノールと他のフェノール類(例えば、2,3,6-トリメチルフェノールや2-メチル-6-ブチルフェノール)との共重合体のようなポリフェニレンエーテル共重合体も挙げられる。中でもポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)、2,6-ジメチルフェノールと2,3,6-トリメチルフェノールとの共重合体が好ましく、さらにポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)が好ましい。

【0015】ポリフェニレンエーテルの製造方法の例として、米国特許第3306874号明細書記載の第一銅

4

【化4】



(式中 S_1 、 S_2 、 S_3 はメチル基または水素を表す。

n_1 、 n_2 、 n_3 は0から2の整数を示す。)

【0010】4. MD方向のエルメンドルフ引き裂き強度が3.0(N)以上である1~3のいずれかに記載のポリフェニレンエーテル系樹脂組成物製シート、

5. 異方性比ARが、0.75以上である1~4のいずれかに記載のポリフェニレンエーテル系樹脂組成物製シート、を提供するものである。

【0011】

【発明の実施の形態】以下、本願発明について具体的に説明する。本発明の(A)ポリフェニレンエーテル系樹脂とは、下記式(3)の繰り返し単位構造

【0012】

【化5】

塩とアミンのコンプレックスを触媒として用い、2,6-キシレノールを酸化重合する方法が挙げられる。また、米国特許第3306875号、同第3257357号および同第3257358号の明細書、特公昭52-17880号および特開昭50-51197号および同63-152628号の各公報等に記載された方法も(A)ポリフェニレンエーテルの製造方法として好ましい。

【0016】ポリフェニレンエーテル系樹脂は、重合行程後のパウダーのまま用いてもよいし、押出機などを用いて、窒素ガス雰囲気下あるいは非窒素ガス雰囲気下、脱揮下あるいは非脱揮下にて熔融混練することでペレット化して用いてもよい。本発明の(A)ポリフェニレンエーテル系樹脂は、種々のジェノフィル化合物により官能化されたポリフェニレンエーテルも含まれる。ジェノフィル化合物には、例えば無水マレイン酸、マレイン酸、フマル酸、フェニルマレイミド、イタコン酸、アクリル酸、メタクリル酸、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、ステアリルアクリレート、スチレンなどの化合物が挙げられる。

【0017】これらジェノフィル化合物により官能化する方法としては、ラジカル発生剤存在下あるいは非存在下で押出機などを用い、脱揮下あるいは非脱揮下にて熔融状態で官能化する方法、ラジカル発生剤存在下あるいは非存在下で、非熔融状態にて官能化する方法などが挙

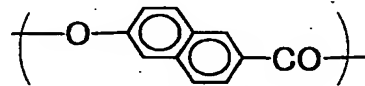
げられる。

【0018】本発明の(A)ポリフェニレンエーテル系樹脂には、ポリフェニレンエーテル樹脂単独又はポリフェニレンエーテル樹脂と芳香族ビニル系重合体との混合物であり、さらに他の樹脂が混合されたものも含まれる。芳香族ビニル系重合体とは、例えば、アタクティクポリスチレン、シンジオタクティクポリスチレン、ハイインパクトポリスチレン、アクリロニトリル-スチレン共重合体などが挙げられる。ポリフェニレンエーテル樹脂と芳香族ビニル系重合体との混合物を用いる場合は、ポリフェニレンエーテル樹脂と芳香族ビニル系重合体との合計量に対して、ポリフェニレンエーテル樹脂が70wt%以上、好ましくは80wt%以上、さらに好ましくは90wt%以上である。

【0019】本発明の(B)液晶ポリエステルはサーモ*



...(イ)



...(ロ)



...(ハ)



...(ニ)

【0021】ここで、構造単位(イ)、(ロ)はそれぞれ、p-ヒドロキシ安息香酸から生成したポリエステル構造単位と、2-ヒドロキシ-6-ナフトエ酸から生成した構造単位である。構造単位(イ)、(ロ)を使用することで、優れた耐熱性、流動性や剛性などの機械的特性のバランスに優れた本発明の熱可塑性樹脂組成物を※

*トロピック液晶ポリマーと呼ばれるポリエステルで、公知のものを使用できる。例えば、p-ヒドロキシ安息香酸およびポリエチレンテレフタレートの主構成単位とするサーモトロピック液晶ポリエステル、p-ヒドロキシ安息香酸および2-ヒドロキシ-6-ナフトエ酸を主構成単位とするサーモトロピック液晶ポリエステル、p-ヒドロキシ安息香酸および4,4'-ジヒドロキシビフェニルならびにテレフタル酸を主構成単位とするサーモトロピック液晶ポリエステルなどが挙げられ、特に制限はない。本発明で使用される(B)液晶ポリエステルとしては、下記構造単位(イ)、(ロ)、および必要に応じて(ハ)および/または(ニ)からなるものが好ましく用いられる。

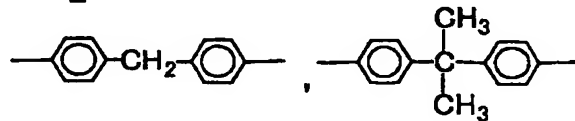
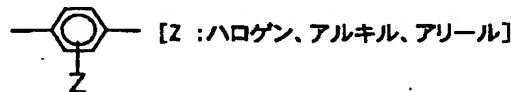
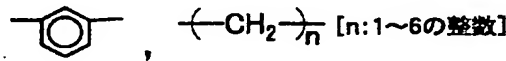
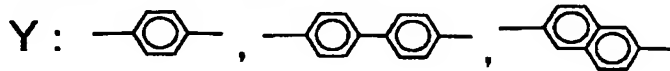
【0020】

【化6】

※得ることができる。上記構造単位(ハ)、(ニ)中のYは、下記(式4)よりそれぞれ任意に1種あるいは2種以上選択することができる。

【0022】

【化7】



...(4)

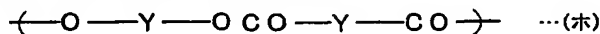
【0023】構造式(ハ)において好ましいのは、エチレングリコール、ハイドロキノン、4,4'-ジヒドロキシビフェニル、2,6-ジヒドロキシナフタレン、ビスフェノールAそれぞれから生成した構造単位であり、さらに好ましいのは、エチレングリコール、4,4'-

ジヒドロキシビフェニル、ハイドロキノンであり、特に好ましいのは、エチレングリコール、4,4'-ジヒドロキシビフェニルである。構造式(ニ)において好ましいのは、テレフタル酸、イソフタル酸、2,6-ジカルボキシナフタレンそれぞれから生成した構造単位であ

り、さらに好ましいのは、テレフタル酸、イソフタル酸である。

【0024】構造式(ハ)および構造式(ニ)は、上記に挙げた構造単位を少なくとも1種あるいは2種以上を併用することができる。具体的には、2種以上併用する場合、構造式(ハ)においては、1)エチレングリコールから生成した構造単位/ヒドロキノンから生成した構造単位、2)エチレングリコールから生成した構造単位/4,4'-ジヒドロキシビフェニルから生成した構造単位、3)ヒドロキノンから生成した構造単位/4,4'-ジヒドロキシビフェニルから生成した構造単位、などを挙げることができる。

【0025】また、構造式(ニ)においては、1)テレフタル酸から生成した構造単位/イソフタル酸から生成した構造単位、2)テレフタル酸から生成した構造単位/2,6-ジカルボキシナフタレンから生成した構造単位、などを挙げるができる。ここでテレフタル酸量は2成分中、好ましくは40wt%以上、さらに好ましくは60wt%以上、特に好ましくは80wt%以上*



【0028】本発明の(B)液晶ポリエステル成分には、必要に応じて本発明の特徴と効果を損なわない程度の少量の範囲で、他の芳香族ジカルボン酸、芳香族ジオール、芳香族ヒドロキシカルボン酸から生成する構造単位を導入することができる。本発明の(B)成分の溶融時での液晶状態を示し始める温度(以下、液晶開始温度という)は、好ましくは150~350℃、さらに好ましくは180~320℃である。また液晶ポリエステル成分の25℃、1MHzにおける誘電正接(tanδ)は、好ましくは0.03以下であり、さらに好ましくは0.025以下である。この誘電正接の値が小さければ小さいほど、誘電損失は小さくなり、この樹脂組成物を電気・電子部品の原料として用いる時、発生する電気的ノイズが抑制され好ましい。特に25℃、高周波数領域下、すなわち1~10GHz領域において、誘電正接(tanδ)は、好ましくは0.03以下であり、さらに好ましくは0.025以下である。

【0029】本発明の(B)液晶ポリエステル成分の見かけの溶融粘度(液晶開始温度+30℃でずり速度100/秒)は、好ましくは10~3,000Pa・s、さらに好ましくは10~2,000Pa・s、特に好ましくは10~1,000Pa・sである。見かけの溶融粘度をこの範囲にすることは、得られる組成物の流動性を好ましいものとする。

【0030】(A)ポリフェニレンエーテル系樹脂の配合量は、51~99.9重量部で、好ましくは60~99重量部で、さらに好ましくは70~98重量部である。この配合量が99.9重量部より多いと、流動性が大きく低下し、Tダイ部にめやにが発生しやすくなり、

*ある。テレフタル酸量を2成分中40wt%以上とすることで、比較的流動性、耐熱性が良好な樹脂組成物となる。液晶ポリエステル(B)成分中の構造単位

(イ)、(ロ)、(ハ)、(ニ)の使用分割は特に限定されない。ただし、構造単位(ハ)と(ニ)は基本的にほぼ等モル量となる。

【0026】また、構造単位(ハ)、(ニ)からなる構造単位(ホ)を、(B)成分中の構造単位として使用することもできる。具体的には、1)エチレングリコールとテレフタル酸から生成した構造単位、2)ヒドロキノンとテレフタル酸から生成した構造単位、3)4,4'-ジヒドロキシビフェニルとテレフタル酸から生成した構造単位、4)4,4'-ジヒドロキシビフェニルとイソフタル酸から生成した構造単位、5)ビスフェノールAとテレフタル酸から生成した構造単位、などを挙げるができる。

【0027】

【化8】

成形安定性の低下を招く。この配合量が51重量部より少ないと、シートの厚みむらの悪化を招いたり、異方性の低減が困難になったりする。ここで、めやにとは、押出成形の際、Tダイのうち溶融樹脂が吐出される直近部位に異物として析出する分解オリゴマーや樹脂の架橋物などのことである。このめやには、時々シートに付着することで、生産安定性に悪影響を及ぼす。

【0031】(B)成分の液晶ポリエステルの配合量は、0.1~49重量部で、好ましくは1~40重量部で、さらに好ましくは2~30重量部である。この配合量が49重量部より多いと、液晶ポリマーの異方性が高くなり、シートの厚みむらが大きくなり、引き裂き強度の低下を招く。この配合量が0.5重量部より少ないと、流動性が大きく低下し、めやに発生を招いたり、押出成形機の負荷の関係上で吐出量を小さくしなければならず、生産性の低下などの問題がある。

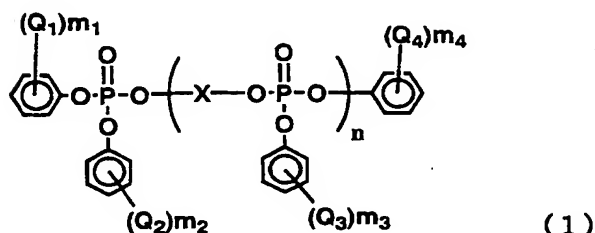
【0032】本発明の(C)難燃剤としては熱可塑性樹脂用に用いられる公知の難燃剤を用いることができる。有機系難燃剤としてはリン酸エステル化合物、亜リン酸エステル化合物、フォスファゼン化合物、直鎖状シリコン化合物、ラダー型シリコン化合物、籠状シルセスキオキサンなどが挙げられ、無機系難燃剤としては赤燐、結晶水を有する水酸化マグネシウムや水酸化アルミニウムなどが挙げられる。

【0033】これらの中で、難燃レベルと環境の観点から赤燐または有機リン化合物が好ましい。さらにシートのMD(溶融樹脂の流動方向)とTD(MDと直角方向)における異方性を小さくする観点から、有機リン化合物、特にリン酸エステル化合物が好ましい。リン酸エ

ステル化合物としては、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェートなどのモノ有機リン化合物や有機リン化合物オリゴマーが挙げられるが、有機リン化合物オリゴマーが特に好ましい。有機リン化合物オリゴマーの特に好ましい例としては、下記式(1)で表される化合物群より選ばれるものを挙げるができる。

【0034】

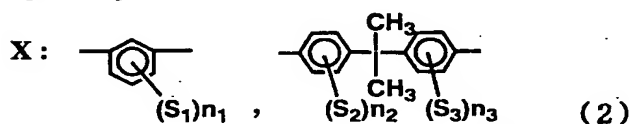
【化9】



(式中Q₁、Q₂、Q₃、Q₄は、炭素数1から6のアルキル基または水素を表し、nは1以上の整数、m₁、m₂、m₃、m₄は0から3の整数を示し、Xは以下の式(2)のいずれかから選択される。)

【0035】

【化10】



(式中S₁、S₂、S₃はメチル基または水素を表す。n₁、n₂、n₃は0から2の整数を示す。)

【0036】難燃剤の配合量は、(A)成分と(B)成分とからなる樹脂成分100重量部に対して、0.1~30重量部で、好ましくは0.5~15重量部で、さらに好ましくは1~10重量部、特にさらに好ましくは2~5重量部である。この難燃剤の配合量が0.1重量部より少ないと、シートの十分な難燃性が得られず、また異方性が大きくなってしまい、十分なエルメンデュフ引き裂き強度が得られない。この配合量が30重量部多いと、樹脂組成物の熔融粘度が低下し、シートの成形性が低下する。

【0037】本発明では、上記の成分の他に、本発明の特徴および効果を損なわない範囲で必要に応じて他の附加的成分、例えば、酸化防止剤、エラストマー、可塑剤(オイル、低分子量ポリエチレン、エポキシ化大豆油、ポリエチレングリコール、脂肪酸エステル類等)、難燃助剤、耐候(光)性改良剤、ポリオレフィン用造核剤、スリップ剤、各種着色剤、離型剤等を添加してもかまわない。本発明の樹脂組成物は種々の方法で製造することができる。例えば、単軸押出機、二軸押出機、ロール、ニーダー、プラベンダープラスチックグラフ、パンバリーミキサー等による加熱熔融混練方法が挙げられるが、中でも二軸押出機を用いた熔融混練方法が最も好ましい。こ

の際の熔融混練温度は特に限定されるものではないが、通常150~350℃の中から任意に選ぶことができる。

【0038】本発明のシートとは、厚みが0.010~1.0mmのものであり、好ましくは0.050~0.50mmであり、場合によってはフィルムと呼ばれることもある。本発明のシートは、上記で得られた樹脂組成物を原料とし、押出シート成形により得られる。Tダイ押出成形、インフレーション成形が好ましく、さらに熱収縮率、厚みむらの観点からTダイ押出成形が好ましい。無延伸のまま用いてもよいし、1軸延伸してもよいし、2軸延伸することによっても得られる。また逐次延伸してもよいし、同時延伸してもよい。

【0039】本発明のシートの製造方法は、押出成形機のTダイの直後の圧延ロールの表面温度を120~200℃の範囲内から選ぶことが好ましい。この表面温度は、さらに好ましくは130~180℃であり、よりさらに好ましくは150~170℃である。また設定温度はブレはばが小さいことが好ましく、そのはばは、±10℃以内、好ましくは±5℃以内、さらに好ましくは±2℃以内である。このはばは小さければ小さいほど、厚みむら及び成形安定性の観点から好ましい。

【0040】<エルメンデュフ引き裂き強度>シートをMD(流動方向)とTD(MDに対して直角方向)に各片が平行になるように、150mm×150mmの大きさにカットし、2枚重ねにし、JISK7128B法に準拠して、MD方向の引き裂き強度を測定することにより得られる。MDのエルメンデュフ引き裂き強度は、3.0(N)以上であることが望ましく、この値が3.0(N)より小さいと、シートとしての実用強度に支障をきたすことがある。

【0041】<異方性比AR>

AR=TS(TD)/TS(MD)

TS(TD): 23℃におけるTD方向の引っ張り強度

TS(MD): 23℃におけるMD方向の引っ張り強度

異方性比ARは、0.75以上であることが望ましい。

さらに好ましくは、0.80以上であり、特にさらに好ましくは0.90以上である。本発明において、この異方性ARを0.75以上にするように、(A)成分と

(B)成分に対し、特定量の(C)成分を配合することによって、シートの難燃性と厚み均一性と絶縁破壊強度と引き裂き強度と伸び特性を飛躍的に向上させることができる。本発明の(B)液晶ポリエステルは、MDに配向するため、TS(TD)は、TS(MD)より小さいことが多く、本発明の異方性比ARの値が大きければ大きいほど異方性が小さいことを意味する。

【0042】本発明のシートは、難燃性、厚み均一性、絶縁性、引っ張り強度及び伸び特性に優れ、異方性が小さく、引き裂き強度に優れるものである。従って、これらの特性が要求される以下の用途に用いることができ

る。パソコンや携帯電話や冷蔵庫やファクシミリや複写機などに代表される家電やOAに関連する製品の中の機構部品、プリント基板、あるいはリチウムイオン電池の絶縁ワッシャーと呼ばれる絶縁部品、などが挙げられる。

【0043】以下、本発明を実施例に基づいて説明する。但し本発明はその主旨を越えない限り以下の実施例に限定されるものではない。

実施例で用いる成分

ポリフェニレンエーテル

PPE-1：還元粘度0.42のパウダー状ポリフェニレンエーテル

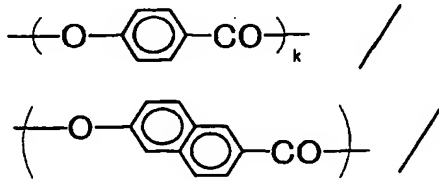
PPE-2：還元粘度0.44のパウダー状ポリフェニレンエーテルと無水マレイン酸とを特開2000-191769号実施例1記載の方法で反応させて得られるマレイン化ポリフェニレンエーテル

【0044】液晶ポリエステル

LCP-1：窒素雰囲気下において、p-ヒドロキシ安息香酸、2-ヒドロキシ-6-ナフトエ酸、無水酢酸を仕込み、加熱熔融し、重縮合することにより、以下の理論構造式を有する液晶ポリエステルの得た。なお、組成の成分比はモル比を表す。

【0045】

【化11】

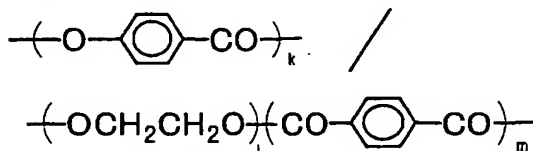


$$k/l = 0.73/0.27$$

【0046】LCP-2：窒素雰囲気下において、p-ヒドロキシ安息香酸、ポリエチレンテレフタレート、無水酢酸を仕込み、加熱熔融し、重縮合することにより、以下の理論構造式を有する液晶ポリエステルの得た。なお組成の成分比はモル比を表す。

【0047】

【化12】



$$k/l/m = 0.82/0.18/0.18$$

【0048】各樹脂組成物のシート成形と物性評価を、以下の方法に従って実施した。

(1) シート成形

得られたペレットを、シリンダー温度300℃、Tダイス温度300℃に設定したスクリー径65mmの単軸押出機を用い、吐出量60kg/h、引き取り速度

4. 2~4.8m/分、ダイクリアランス0.5mm、圧延ローラークリアランス0.25~0.30mm、圧延ローラ表面温度130℃、の条件下にて押出シート成形を実施した。

【0049】(2) 難燃性

上記(1)の条件下で得られたシートを、MD(流動方向)とTD(MDに対して直角方向)に各片が平行になるように、長さ200mm×幅50mmのサイズに切り取り、Underwriters LaboratoriesのUL-94フィルム規格に基づき、燃焼試験を実施した。

ULフィルム規格

VTM-0：滴下がなく、合計燃焼時間が50秒以下のもの。

VTM-1：滴下がなく、合計燃焼時間が250秒以下のもの。

【0050】(3) 厚みむら(Dt)

上記(1)で得られたシートを、MD(流動方向)とTD(流動方向に対して直角方向)に各片が平行になるように150mm×150mmの大きさにカットし、9カ所の厚みをマイクロゲージを用いて測定し、以下の式に従って求めた。

$$Dt(\%) = (T_{max} - T_{av}) / T_{av} \times 100$$

T_{max} ：9カ所の厚みのうち、最大のもの。

T_{av} ：9カ所の厚みの平均値。

【0051】(4) 絶縁破壊強さ

上記(1)で得られたシートを100mm×100mmにカットし、JISK6911に準拠し、耐電圧試験機(SD-12型、東芝(株)製)を用いて、測定を実施した。測定温度雰囲気は23℃。

30 【0052】(5) エルメンドルフ引き裂き強度

シートをMD(流動方向)とTD(MDに対して直角方向)に各片が平行になるように、150mm×150mmの大きさにカットし、2枚重ねにし、JISK7128 B法に準拠して、MD方向の引き裂き強度を測定した。

【0053】(6) 引張特性

オートグラフ(AG-5000、島津製作所(株)社製)を用い、上記(1)で得られたシートを幅6mmのたんざく状に切り取り、チャック間距離80mm、試験速度50mm/minで引っ張り試験を実施し、引張強度(TS)及び破断伸び(E)を測定した。試験片の長さ方向がMDとTD各々測定を実施した。測定の温度雰囲気は23℃において実施した。

【0054】(7) 異方性比AR

異方性比ARは、次式によって定義した。

$$AR = TS(TD) / TS(MD)$$

TS(TD)：23℃におけるTD方向の引っ張り強度

TS(MD)：23℃におけるMD方向の引っ張り強度

ここで、TS(TD)、TS(MD)は、上記(6)の方法で測定された値を用いた。

【0055】

【実施例1】ポリフェニレンエーテル (PPE-1) と液晶ポリエステル (LCP-1) とリン酸エステル難燃剤 (CR-741、大八化学社製、以下「P-1」と略すことがある。) を、表1に示す割合 (重量部) で、250~300℃に設定したベントポート付き二軸押出機 (ZSK-25; WERNER & PFLEIDERER 社製) を用いて熔融混練し、ペレットとして得た。このペレットを用い、上に示した方法により、シート成形加工した。シートの平均厚みは0.32mmであった。これらのシートを、上に示した方法に従って物性評価を実施した。その結果を表1に示した。

【0056】

【実施例2】液晶ポリエステル (LCP-1 及び LCP-2) を表1に示す割合 (重量部) にすること以外は、実施例1と同様に熔融混練し、ペレットを得た。このペレットを用い、上に示した方法により、シート成形加工した。シートの平均厚みは0.31mmであった。これらのシートを、上に示した方法に従って物性評価を実施した。その結果を表1に示した。

【0057】

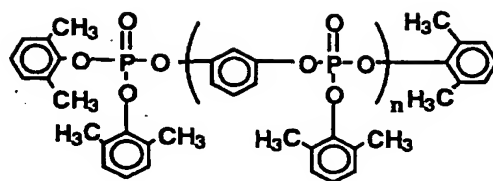
【実施例3】ポリフェニレンエーテル (PPE-2) とリン酸エステル難燃剤 (CR-747、大八化学社製、以下「P-2」と略すことがある。) を用いることと、表1に示す割合に配合すること以外は、実施例1と同様に熔融混練し、ペレットを得た。このペレットを用い、上に示した方法により、シート成形加工した。シートの平均厚みは0.33mmであった。これらのシートを、上に示した方法に従って物性評価を実施した。その結果を表1に示した。

【0058】

【実施例4】難燃剤として、以下の式 (5) の構造をしたリン酸エステル化合物 ($n=1\sim3$ の混合物、以下「P-3」と略すことがある。) を用いること以外は、実施例1と同様に熔融混練し、ペレットを得た。このペレットを用い、上に示した方法により、シート成形加工した。シートの平均厚みは0.32mmであった。これらのシートを、上に示した方法に従って物性評価を実施した。その結果を表1に示した。

【0059】

【化13】



... (5)

【0060】

【実施例5】ポリフェニレンエーテル系樹脂として、ポリフェニレンエーテル (PPE-1) とハイインパクトポリスチレン (H9405、A&M社製、以下「HIPS」と略すことがある。) を用いることと、表1に示す割合に配合すること以外は、実施例1と同様に熔融混練し、ペレットを得た。このペレットを用い、上に示した方法により、シート成形加工した。シートの平均厚みは0.32mmであった。これらのシートを、上に示した方法に従って物性評価を実施した。その結果を表1に示した。

【0061】

【実施例6】難燃剤としてトリフェニルフォスフェート (TPP、大八化学社製、以下「P-4」と略すことがある。) をP-1の代わりに用いること以外は、実施例2と同様に熔融混練し、ペレットを得た。このペレットを用い、上に示した方法により、シート成形加工した。シートの平均厚みは0.34mmであった。これらのシートを、上に示した方法に従って物性評価を実施した。その結果を表1に示した。

【0062】

【比較例1】難燃剤を用いなかったこと以外は、実施例1と同様に熔融混練し、ペレットを得た後、シート成形加工した。シートの平均厚みは0.38mmであった。これらのシートを、上に示した方法に従って物性評価を実施した。その結果を表1に示した。

【0063】

【比較例2】ポリフェニレンエーテル (PPE-1) 100重量部を原料としたこと以外は、実施例1と同様の方法で、熔融混練し、ペレットを得た。このペレットを用い、上に示した方法により、シート成形加工を試みたが、同条件では押出成形機のトルク負荷が過大であったため、シート成形ができなかった。

【0064】

【表1】

			実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	比較例1
組 成	(A)	PPE-1	95	93		95	93	93	95
		PPE-2			97				
		HIPS					5		
	(B)	LCP-1	5	5	3	5	2	5	5
		LCP-2		2				2	
	(C)	P-1	3	5			7		
		P-2			2				
		P-3				3			
		P-4						5	
フ ィ ル ム 物 性	難燃性	MD							
		最大燃焼時間(秒)	9	8	7	8	6	8	15
		合計燃焼時間(秒)	48	39	45	42	40	41	59
		ULフィルム規格	VTM-0	VTM-0	VTM-0	VTM-0	VTM-0	VTM-0	VTM-1
		TD							
		最大燃焼時間(秒)	5	5	6	6	5	5	11
		合計燃焼時間(秒)	31	23	28	30	24	23	59
		ULフィルム規格	VTM-0	VTM-0	VTM-0	VTM-0	VTM-0	VTM-0	VTM-1
	厚みむら	Dt (%)	0.16	0.21	0.13	0.17	0.18	0.29	0.80
	絶縁破壊強さ	(kV/mm)	67.0	73.2	75.1	68.2	69.1	68.5	60.3
	エルメンドルフ引き裂き強度	(N)	3.19	3.61	3.91	3.22	3.82	3.12	1.95
	引張特性	MD							
		TS(MPa)	75	79	78	76	84	76	78
		E(%)	20	24	23	28	24	22	16
		TD							
		TS(MPa)	73	70	65	72	65	68	58
		E(%)	9.3	8.9	12.1	14.5	13.0	12.8	2.4
	異方性比	AR	0.97	0.88	0.83	0.95	0.77	0.89	0.74

【0065】

【発明の効果】本発明により、難燃性、厚み均一性、絶縁性、引っ張り強度及び伸び特性に優れ、異方性が小さ

く、引き裂き強度に優れるポリフェニレンエーテル系樹脂組成物製シートを提供することが可能となった。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.